

#3
10/19/99
209.
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of)

MUSSO et al)

Serial No.: To be assigned)

Filed: August 16, 1999)

For: Foaming Compositions)

Art Unit: To be assigned

Examiner: To be assigned

Jc584 U.S. PTO
09/375239
08/16/99

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

August 16, 1999

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

MI98 A 001905, Filed: August 19, 1998.

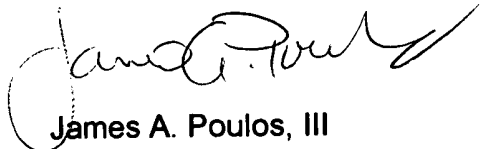
In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith along with a verified English language translation.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. §119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this documents.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 14-1060.

Respectfully submitted,

NIKAIDO, MARMELSTEIN, MURRAY & ORAM LLP

A handwritten signature in black ink, appearing to read "James A. Poulos, III", with a long, sweeping horizontal line extending to the right.

James A. Poulos, III
Attorney for Applicants
Registration No. 31,714

Atty. Docket No. 8910-9024

Metropolitan Square
655 Fifteenth Street, N.W.
Suite 330 - G Street Lobby
Washington, D.C. 20005-5701
(202) 638-5000

POU



MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

#3
10/19/91
10594 U.S. PTO
09/375239



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per INV. IND.
N. MI 98 A 001905

BEST AVAILABLE COPY

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

Roma, il 27 APR. 1999

**IL REGGENTE
IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE**

D.ssa Paola DI CINTIO

Paola Di Cintio

MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
GENERAL DIRECTION OF INDUSTRIAL PRODUCTION
CENTRAL PATENT OFFICE

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention
No. MI 98 A 001905

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the
original document filed together with
the above mentioned application for a
patent, the data of which result from
the enclosed filing minutes.

Rome, APRIL 27, 1999

Signed for the Director
of the Department
THE REGENT
Dr. Paola DI CINTIO

S E A L

I, ROSARIA CALDERARO
domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on **August 19, 1998** (No. MI98 A 001905)

in the name of AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

-----*Rosaria Calderaro*-----
NIKAIDO, MARMELESTEIN, MURRAY & ORAM
Metropolitan Square, 655 15th Street, N.W.
Suite 330 - G Street Lobby, Washington, D.C. 20005-5701

Docket No.: P-8910-9024 Filed: August 16, 1999
Application No.: P8017-7006
Inventor: Ezio MUSSO et al.
For: FOAMING COMPOSITIONS

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFTS
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 9930/031

A. APPLICANT (1)

1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A. applicant's code residence code
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000003297390159
2) Surname, name/company, type identification code
town, (prov.)/country

B. REPRESENTATIVE:

Surname, name SAMA DANIELE representative's code prof. ref. no. tax code no. 0000010441370151
Name of parent agency SAMA PATENTS
Address Via G.B. Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name no. town post code (prov.)
Address

D. TITLE:

proposed class (sect./subcl.):
"FOAMING COMPOSITIONS"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name
1) MUSSO EZIO
2) BASILE GIAMPIERO

Surname, name
1) GIROLOMONI SAURO
2)

F. PRIORITY:

country priority code type number date
1)
2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

| | | | |
|--------------|------------|--------------|--|
| 1) <u>2</u> | RES/YES | no <u>45</u> | description with abstract and claims |
| 2) <u> </u> | RES/YES | no <u> </u> | drawing figures |
| 3) <u>1</u> | RES/YES/NO | | power of attorney /reference to general power MI97A 001767 |
| 4) <u>1</u> | RES/YES/NO | | designation of inventor |
| 5) <u> </u> | RES/YES/NO | no <u> </u> | documents of ownership with Italian translations |
| 6) <u> </u> | RES/YES/NO | | authorisation |
| 7) <u> </u> | RES/YES/NO | | complete name of applicant |
| 8) <u> </u> | RES/YES/NO | | 565.000= |

receipt for payment of fee Certified copy of this document required? YES/NO 15

COMPILED ON 19/08/1998

THE APPLICANT (S) p. AUSIMONT S.p.A.
SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

CONTINUATION YES/NO NO

PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF MILANO code 15

STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO MI98A 001905 Reg. A
Nineteen hundred and 98 day 19 of the month of AUGUST

The above mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official
stamp

THE REGISTRAR
CORTONESI MAURIZIO

FOAMING COMPOSITIONS

ABSTRACT

Use as foaming agents having a low environmental impact of azeotropic or near azeotropic compositions using difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) and/or 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether.

Description of an industrial invention in the name of:
AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in
Milano, Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

The present invention relates to azeotropic or near azeotropic compositions to be used as trichlorofluoromethane (CFC 11) substitutes in the foaming field.

More specifically the present invention relates to azeotropic or near azeotropic mixtures characterized by ODP (Ozone Depletion Potential) values equal to zero, low GWP (Global Warming Potential) and VOC (Volatile Organic Compounds) values to be used as foaming agents instead of CFC 11.

The foamed polyurethanes represent a class of materials widely used for applications concerning the furnishing, car and in general transport, building and cooling industry.

Polyurethanes are polyaddition products between isocyanates and polyols; depending on the precursor features, it is possible to obtain flexible, rigid foams, or foams having intermediate characteristics.

The former are used in the furnishing and car sector, while rigid polyurethanes are widely used in the thermal insulation field for building and cooling industry.

All the polyurethane foams require a foaming agent for their preparation in order to obtain cellular structures,

density, mechanical and insulation properties suitable for any application type.

As known, the common foaming agent used for the preparation of foamed polyurethanes has been for a long time CFC 11.

CFCs and specifically CFC 11 have, however, the drawback to show a high destroying power on the stratospheric ozone layer, therefore, the production and commercialization have been subjected to rules and then banned since January 1, 1995.

In the foamed polyurethane field, the use versatility of these products, which allows applications in different fields with the use of suitable technologies and raw material formulations, has made impossible the identification of a single product valid for the replacement of CFC 11 in all applications.

The alternative solutions which now result widely used foresee the use of hydrocarbons (n-pentane, iso-pentane and cyclo-pentane) or of HCFC 141b (1,1-dichloro-1-fluoroethane).

Hydrocarbons, due to their high flammability, have not a generalized use and require large investments to avoid fire and explosion risks in plants using them. Furthermore, these foaming agents constitute an atmospheric pollution source since, if exposed to the sun light in the presence of nitrogen oxides, they undergo oxidative degradation phenomena, with formation of the so called ozone-rich "oxidizing smog". Due to

this negative characteristic, these products are classified as VOC compounds (Volatile Organic Compound). HCFC 141b, which has been and is one of the most valid substitutes for above applications, has however the drawback to be moderately flammable and especially to be characterized by an ODP value equal to 0.11 (CFC 11=1) and therefore it has been subjected to use limitations and rule in favour of products having lower or equal to zero ODP. The need is therefore evident to have available substitutes able to furtherly limit or overcome the above mentioned environmental and safety problems and which allow a simpler and generalized use as foaming agents.

In a previous patent application in the name of the Applicant foaming compositions using specific hydrofluoropolyethers have been described. However said hydrofluoropolyethers are very expensive for their obtainment process.

The need was therefore felt to have available foaming compositions based on said hydrofluoropolyethers (HFPE) having an azeotropic or near azeotropic behaviour and characterized in that they have chemical-physical properties such as to be suitable as CFC 11 substitutes and with environmental impact expressed in terms of ODP equal to zero and low GWP and VOC values.

The Applicant has unexpectedly found that the hydrofluoro-

ropolyether-based mixtures (HFPE), object of the present invention, have an azeotropic or near azeotropic behaviour, they are characterized by chemical-physical properties such as to be suitable as substitutes of CFC 11, they have an environmental impact expressed in terms of ODP equal to zero and low GWP and VOC values.

It is therefore an object of the present invention azeotropic or near azeotropic compositions to be used as foaming agents having a low environmental impact, consisting essentially of:

| | | composition % by weight | |
|------|--|----------------------------|----------------|
| | | general | preferred |
| I) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentane | 1-95 99-5 | 25-95 75-5 |
| II) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HFC}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); iso-pentane | 1-99 99-1 | 25-98 75-2 |
| III) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimethyl ketone (acetone) | 1-60 99-40 | 20-60 80-40 |
| IV) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,3,3-pentafluorobutane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365 mfc) | 1-99 99-1 | 10-98 90-2 |
| V) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HCF 356 ffa) | 1-40 99-60 | 10-40 90-60 |

| | | | |
|-------|--|-------|-------|
| VI) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); methoxymethyl methylether | 1-96 | 25-96 |
| | | 99-14 | 75-14 |
| VII) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2$); n-hexane | 30-99 | 35-98 |
| | | 70-1 | 65-2 |
| VIII) | 1-difluoromethoxy 1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentane | 1-93 | 25-93 |
| | | 99-7 | 75-7 |
| IX) | 1-difluoromethoxy 1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimethyl ketone (acetone) | 30-99 | 50-98 |
| | | 70-1 | 50-2 |
| X) | 1-difluoromethoxy 1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-hexane | 15-99 | 25-98 |
| | | 85-1 | 75-2 |
| XI) | 1-difluoromethoxy 1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); ethyl alcohol | 5-99 | 10-98 |
| | | 95-1 | 90-2 |

Difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) is simply defined as HFPE1; 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether is indicated as HFPE2. More specifically the azeotropic compositions, in correspondence of which an absolute minimum or maximum in the boiling temperature at the pressure of 1.013 bar with respect to the pure products is noticed, are defined as follows:

Compositions
are defined within
+/- 2 % by weight

| | |
|--|--------------------------|
| A) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentane | 62% by wt. 38% by wt. |
| B) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); iso-pentane | 63% by wt. 36% by wt. |
| C) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimethyl ketone (acetone) | 42% by wt. 58% by wt. |
| D) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,3,3-pentafluorobutane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365 mfc) | 60% by wt. 40% by wt. |
| E) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HCF 356 ffa) | 20% by wt. 80% by wt. |
| F) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); methoxymethyl methyl ether | 59% by wt. 41% by wt. |
| G) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-hexane | 75% by wt. 25% by wt. |
| H) 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentane | 61% by wt. 39% by wt. |
| I) 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimethyl ketone (acetone) | 79% by wt. 21% by wt. |
| L) 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-hexane | 74% by wt. 26% by wt. |
| M) 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); ethyl alcohol | 95% by wt. 5% by wt. |

The mixtures having an azeotropic or near azeotropic

behaviour are of great importance in order to avoid fractionation or considerable variations of their composition during handling, dosage and storage operations wherein accidental losses can take place due to liquid evaporation and consequently variations of the nominal composition of the fluid to be used.

The composition variations which take place in all the cases when non azeotropic mixtures are used, involve deviations of the foaming agent performances and the need to make suitable refillings in order to restore the original composition and therefore the mixture chemical-physical characteristics.

Furthermore, when the formulations contain more volatile flammable components, the vapour phase becomes rich in such component until reaching the flammability limit, with evident risks for the use safety. Likewise, when the flammable component is less volatile, it concentrates in the liquid phase giving rise to a flammable liquid.

It is known that in order to avoid such drawbacks and exploit the possibility to positively modulate different characteristics of the pure compounds it is necessary to use mixtures having azeotropic or near azeotropic behaviour.

An azeotrope is a particular composition which has singular chemical-physical, unexpected and unforeseeable

properties of which the most important ones are reported hereinafter.

An azeotrope is a mixture of two or more fluids which has the same composition in the vapour phase and in the liquid one when it is in equilibrium under determined conditions.

The azeotropic composition is defined by particular temperature and pressure values; in these conditions the mixtures undergo phase changes at constant composition and temperature as though they were pure compounds.

A near azeotrope is a mixture of two or more fluids which has a vapour composition substantially equal to that of the liquid and undergoes phase changes without substantially modifying the composition and temperature. A composition is near azeotropic when, after evaporation at a constant temperature of 50% of the liquid initial mass, the per cent variation of the vapour pressure between the initial and final composition results lower than 10%; in the case of an azeotrope, no variation of the vapour pressure between the initial composition and the one obtained after the 50% liquid evaporation is noticed.

Azeotropic or near azeotropic mixtures belong to the cases showing meaningful, both positive and negative, deviations from the Raoult law. As known to the skilled in the art such law is valid for ideal systems.

Deviations with respect to the ideality are caused by unexpected and unforeseeable intermolecular interactions among the binary or ternary system components such as to generate interactions higher or lower than those existing among the pure product molecules.

When such deviations are sufficiently marked, the mixture vapour pressure in the azeotropic point must therefore be characterized by values either lower or higher than those of the pure compounds.

It is evident that, if the mixture vapour pressure curve shows a maximum, this corresponds to a minimum of boiling temperature; viceversa to a vapour pressure minimum value, a maximum of boiling temperature corresponds.

The azeotropic mixture has only one composition for each temperature and pressure value.

However, by changing temperature and pressure, more azeotropic compositions starting from the same components can be obtained.

For example, the combination of all the compositions of the same components which have a minimum or a maximum in the boiling temperature at different pressure levels form an azeotropic composition field.

Hydrofluoropolyethers used in the compositions of the present invention: difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether)

HFPE1 and 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether HFPE2, are obtained by decarboxylation processes of the alkaline salts obtained by hydrolysis and salification of the corresponding acylfluorides, using processes known in the art. For example, decarboxylation is carried out in the presence of hydrogen-donor compounds, for example water, at temperatures of 140°-170°C and under a pressure of at least 4 atm. See for example EP 695,775 and the examples reported therein; this patent is herein incorporated by reference.

The characteristics of the two hydrofluoropolyethers used in the compositions of the present invention are reported in Table 1 in comparison with CFC 11 and HCFC 141b as regards ODP and GWP.

Near azeotropic compositions as described at points II, III, IV, V, VI, wherein the difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) amount contains up to 40% by weight of 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyldifluoromethyl ether, usable as foaming agents, have been found.

The compositions described at points IX and X wherein 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether contains up to 40% by weight of difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether), result near azeotropic compositions, usable as foaming agents.

The compositions indicated at points I and VII wherein difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) contains up to 50% of 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether maintain a near azeotropic behaviour and the use as foaming agents.

Likewise for the compositions indicated at points VIII and X, wherein 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether contains up to 50% by weight of difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether).

Another object of the present invention are ternary near azeotropic compositions essentially consisting of:

| | % by weight |
|---|-------------|
| XII) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) | 1-64 |
| ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| 1,1,1,3,3-pentafluorobutane | 98-1 |
| ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365 mfc) | |
| hydrocarbon | 1-35 |
| XIII) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) | 1-22 |
| ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane | 98-43 |
| ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HCF 356 ffa) | |
| hydrocarbon | 1-35 |

used as foaming agents.

Among hydrocarbons, n-pentane and iso-pentane still more preferably present in the range 1-20% by weight, are preferred.

A further object of the present invention are azeotropic or near azeotropic compositions to be used as foaming agents,

as described at points from I) to XIII) and from A) to M), wherein, the HFPE1 and/or HFPE2 ether portion can contain at least up to 10% by weight of hydrofluoropoly-ethers having the same structure but with boiling point in the range of 5°-80°C. Therefore, it is possible to refer to fluids consisting essentially of difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) and of 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether.

In these conditions the hydrofluoropolyether presence in amount lower than 10% by weight does not imply meaningful variations of the application characteristics and of the near azeotropic behaviour of the compositions deriving from the two hydrofluoropolyethers combination.

The compositions mentioned at points I, II, IV, V, VI, VII, VIII, X, A, B, D, E, F, G, H and L are preferred as foaming agents for foamed polyurethanes, thus replacing CFC 11 and overcoming all the environmental incompatibility inconveniences correlated thereto.

The polyurethane foams produced with the azeotropic or near azeotropic compositions of the present invention are obtained by reaction between polyols and isocyanates in the presence of catalysts and other additives usually employed for preparing polyurethane foams, by using known methods. Depending on the desired foams to be prepared, polyols and

isocyanates will be used such as to obtain in combination with the present invention compositions the chemical-physical and mechanical characteristics required for each specific application.

Another advantage of the present invention, in the polyurethane foam preparation field, is that to be able to modulate the affinity of the mentioned mixtures with the different types of polyols used for the different applications in order to obtain the desired manufactured article features in terms of density, mechanical and insulation properties, with the possibility, therefore, of a more generalized use of the foaming agent which changes, depending on the applications, only the composition.

Azeotropic or near azeotropic compositions are added to the formulations in amounts in the range 1-15% by weight on the total preparation, including the same foaming agent. Preferably 1.5-10% by weight, more preferably 1.5-8% by weight on the total formulation for the foam preparation.

The mentioned compositions can be advantageously used in combination with H_2O and/or CO_2 (gas).

In particular they can be used in combination with water, as in the past it was done for the CFC 11, CF 11 "less"-based formulations and today it is commonly done for the HCFC 141b-based formulations.

Water can be added to the formulations in amount in the range 0.5-7, preferably 1-6, and more preferably 1-4 parts by weight on one hundred parts of polyol.

The CO₂ (gas) can be used in concentrations in the range 0.6-10 parts, preferably 1-8 parts by weight on one hundred parts of polyol.

The mentioned mixtures can be used in combination with stabilizing agents in order to limit the radicalic decomposition reactions which, as known, are favoured by the temperature, by the presence of metals and by very reactive polyurethane formulations (for example due to polyols and/or catalysts of basic nature used in such formulations).

The radicalic degradation reactions especially concerning the mixtures containing HFC 356 ffa and 365 mfc, can be prevented or reduced by the use of niroparaffins and/or organic substances in the molecule of which conjugated double bonds are present.

The stabilizing agents used in combination with the compositions of the present invention have a concentration in the range 0.1-5% by weight with respect to the foaming agent.

Furthermore the compositions described at points I, II, III, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, A, B, C, G, H, I, L, M can be used for the preparation of thermoplastic foams. These compositions can be used as foaming agents above all for

foamed polystyrenes and polyethylenes; these materials were prepared in the past by using, as main foaming agents, dichlorofluoromethane (CFC 12), CFC 11 or mixtures thereof. At present polystyrenes and polyethylenes for thermal insulation applications are produced by using HCFC-based mixtures (HCFC 22: chlorotrifluoro methane; HFC 142b: 1 chloro-1,1 difluoro ethane), which will obviously have a limited use in the time due to environmental reasons connected to ODP values not equal to zero. The above mentioned compositions used for the preparation of foamed polystyrenes and polyethylenes can be advantageously used in combination with foaming agents of physical type selected from CO₂, HFC 134a (1,1,1,2 tetrafluoroethane), HFC 227ea, HFC 152a (1,1 difluoroethane), HFC 236ea (1,1,1,2,3,3 hexafluoropropane) and their binary mixtures. In particular the amount of the foaming agent to be used for the foamed thermoplastic polymer synthesis is in the range 5-30% by weight on the thermoplastic polymer. The foaming agent used for the foam preparation can be shared between the azeotropic or near azeotropic compositions object of the present invention, in amount from 5 to 100% by weight, and the previously mentioned low-boiling foaming agents and/or CO₂, in complementary amount up to 95% by weight.

The following examples are given for illustrative but not

limitative purpose of the present invention.

EXAMPLE 1

Azeotropic or near azeotropic behaviour evaluation

The mixture of known composition and weight is introduced in a small glass cell, previously evacuated, having an internal volume equal to about 20 cm³, equipped with metal connections, feeding valve and a pressure transducer to evaluate the system vapour pressure.

The filling volumetric ratio is initially equal to about 0.8%v.

The cell is introduced in a thermostatic bath and the temperature is slowly changed until obtaining a vapour pressure equilibrium value equal to 1.013 bar. The corresponding temperature is recorded and it represents the mixture boiling temperature at the 1.013 bar pressure.

The temperature is measured close to the equilibrium cell with a thermometer the accuracy of which is equal to +/-0.01 °C; particular attention was paid so that the external temperature measured in the bath is really the internal one of the cell.

By changing the mixture composition it is possible to estimate possible deviations with respect to the ideality and therefore to identify the azeotropic composition which, as said, will be characterized by an absolute minimum or maximum

with respect to the pure components.

In order to confirm the azeotropic or near azeotropic behaviour, the mixture characterized by a minimum or a maximum in the boiling temperature and others identified close to the azeotrope were subjected to evaporation test at the azeotrope constant temperature.

The cell content is removed at constant temperature by evaporation until having a loss corresponding to 50% by weight of the initial amount.

From the evaluation of the initial and final pressure the per cent variation of the vapour pressure is calculated: if the decrease is equal to zero the mixture in those conditions is an azeotrope, if the decrease is $< 10\%$ its behaviour is of a near azeotrope.

It is known that a near azeotropic mixture has a behaviour closer and closer to a true azeotrope if the per cent variation is lower and lower and near zero.

As a further confirmation of the azeotropic and near azeotropic behaviour, together with the above reported evaluations, analyses of the composition of some mixtures object of the present invention, have been carried out by gaschromatographic method before and after the evaporation test.

The azeotropic mixtures maintain unchanged, within the

limits of the error of the analytical methods, the composition after the liquid evaporation, while in the case of near azeotropic systems, limited composition variations are observed.

In all the measurements reported in Tables from 2 to 13 the visual observation of the liquid phase at its normal boiling temperature has at any rate shown that no phase separations took place and that the solutions were limpid and homogeneous.

Table 1: Chemical-physical and toxicological characteristics
of hydrofluoropolyethers

| Chemical formula | $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ | $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ | CCl_3F CFC 11 | CCl_2FCH_3 HCFC 141b |
|---------------------------|--|---|----------------------------------|---|
| Molecular mass | 184.04 | 234.05 | 137.37 | 116.94 |
| ODP CFC 11=1 | 0 | 0 | 1 | 0.11 |
| GWP lifetime, years | <10 | <10 | 55 | 10.8 |

Table 2: boiling temperature evaluation at the pressure of
1.013 bar
HCF₂OCF₂OCF₂H/n-pentane binary mixture

| COMPOSITION HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H (% by weight) | BOILING TEMPERATURE (°C) |
|---|-----------------------------|
| 0 | 35.79 |
| 12.6 | 26.42 |
| 25.9 | 23.00 |
| 50.0 | 21.45 |
| 61.9 | 21.32 |
| 74.9 | 21.35 |
| 83.4 | 21.49 |
| 87.0 | 21.70 |
| 95.6 | 25.18 |
| 100 | 35.39 |

Table 2a: evaluation of the azeotropic and near azeotropic
behaviour by determination of the vapour pressure per cent
variation after evaporation of 50% of the initial liquid
mass

| Initial composition (% by wt.) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/ n-pentane\ | Temperature (°C) | Initial pressure (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|--|---------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 61.9/38.1 | 21.32 | 1.013 | 0 |
| 50.3/49.7 | 21.32 | 1.010 | 2.47 |
| 84.3/15.7 | 21.32 | 1.006 | 3.08 |

Table 3: evaluation of the boiling temperature at the
pressure of 1.013 bar
HCF₂OCF₂OCF₂H/iso-pentane binary mixture

| COMPOSITION HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H (% by wt.) | BOILING TEMPERATURE (°C) |
|--|-----------------------------|
| 0 | 27.18 |
| 14.2 | 21.02 |
| 20.4 | 20.00 |
| 39.5 | 17.70 |
| 61.0 | 17.40 |
| 63.1 | 17.35 |
| 80.1 | 17.68 |
| 90.4 | 19.80 |
| 100 | 35.39 |

Table 4a: evaluation of the azeotropic and near azeotropic
behaviour by determination of the vapour pressure per cent
variation after evaporation of 50% of the initial liquid
mass

| Initial composition (% by wt.) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/ iso-pentane | Temperature (°C) | Initial pressure (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|---|---------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 63.0/37.0 | 17.35 | 1.013 | 0 |
| 39.0/61.0 | 17.35 | 1.003 | 1.49 |
| 79.8/20.2 | 17.35 | 1.003 | 4.79 |

Table 4: evaluation of the boiling temperature at the
pressure of 1.013 bar
HCF₂OCF₂OCF₂H/acetone binary mixture

| COMPOSITION HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H (% by wt.) | BOILING TEMPERATURE (°C) |
|---|-----------------------------|
| 0 | 56.50 |
| 28.1 | 57.88 |
| 41.7 | 58.11 |
| 51.0 | 57.98 |
| 61.2 | 56.63 |
| 74.8 | 53.62 |
| 100 | 35.39 |

Table 4a: evaluation of the azeotropic and near azeotropic
behaviour by determination of the vapour pressure per cent
variation after evaporation of 50% of the initial liquid
mass.

| Initial com- position (% by wt.) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/ acetone | Temperature (°C) | Initial pressure (bar) | New composition after evaporation of 50% by weight of the liquid (% by wt.) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/ acetone | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|--|---------------------|------------------------------|---|--------------------------------|
| 41.7/58.3 | 58.11 | 1.013 | 41.8/58.2 | 0 |
| 28.0/72.0 | 58.11 | 1.021 | 31.1/68.9 | 0.88 |
| 50.4/49.6 | 58.11 | 1.019 | 49.7/50.3 | 1.37 |

Table 5: evaluation of the boiling temprature at the
pressure of 1.013 bar
HCF₂OCF₂OCF₂H/HFC 365 mfc binary mixture

| COMPOSITION HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H (% by wt.) | BOILING TEMPERATURE (°C) |
|--|-----------------------------|
| 0 | 40.09 |
| 10.0 | 36.89 |
| 20.0 | 34.92 |
| 30.0 | 33.71 |
| 40.1 | 33.01 |
| 50.1 | 32.66 |
| 60.1 | 32.60 |
| 75.0 | 33.13 |
| 80.0 | 33.54 |
| 100 | 35.39 |

Table 5a: evaluation of the azeotropic and near azeotropic
behaviour by determination of the vapour pressure per cent
variation after evaporation of 50% of the initial liquid
mass

| Initial compo- sition (% by wt.) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/ HFC 365mfc | Temperature (°C) | Initial pressure (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|---|---------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 60.1/39.9 | 32.60 | 1.013 | 0 |
| 21.0/78.9 | 32.60 | 0.937 | 5.21 |
| 82.1/17.9 | 32.60 | 0.968 | 7.73 |

Table 6: evaluation of the boiling temperature at the
pressure of 1.013 bar
HCF₂OCF₂OCF₂H/HFC 356 ffa binary mixture

| COMPOSITION HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H (% by wt.) | BOILING TEMPERATURE (°C) |
|--|-----------------------------|
| 0 | 24.71 |
| 10.1 | 24.16 |
| 19.9 | 24.05 |
| 29.9 | 24.22 |
| 40.0 | 24.65 |
| 49.9 | 25.29 |
| 60.1 | 26.24 |
| 70.1 | 27.60 |
| 80.1 | 29.65 |
| 100 | 35.39 |

Table 6a: evaluation of the azeotropic and near azeotropic
behaviour by determination of the vapour pressure per cent
variation after evaporation of 50% of the initial liquid
mass

| Initial compo- sition (% by wt.) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/ HFC 356 ffa | Temperature (°C) | Initial pressure (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|--|---------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 19.9/80.1 | 24.05 | 1.013 | 0 |
| 4.2/95.8 | 24.05 | 1.000 | 0.41 |
| 38.2/61.8 | 24.05 | 0.994 | 2.21 |

Table 7: evaluation of the boiling temperature at the pressure of 1.013 bar
 $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ /methoxymethyl methyl ether binary mixture

| COMPOSITION $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$, % by wt. | BOILING TEMPERATURE, °C |
|--|-------------------------|
| 0 | 41.96 |
| 20.1 | 42.80 |
| 27.5 | 43.05 |
| 38.1 | 43.40 |
| 50.6 | 43.78 |
| 59.1 | 43.74 |
| 60.2 | 43.76 |
| 65.0 | 43.53 |
| 72.1 | 42.95 |
| 78.7 | 41.66 |
| 100 | 35.39 |

Table 7a: evaluation of the azeotropic and near azeotropic behaviour by determination of the vapour pressure per cent variation after evaporation of 50% of the initial liquid mass

| Initial composition (% by wt.) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ / methoxymethyl methyl ether | Temperature (°C) | Initial pressure (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|--|---------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 59.1/40.9 | 43.74 | 1.013 | 0 |
| 72.1/27.9 | 43.74 | 1.045 | 2.39 |
| 27.5/72.5 | 43.74 | 1.041 | 2.02 |

Table 8: evaluation of the boiling temperature at the
pressure of 1.013 bar
HCF₂OCF₂OCF₂H/n-hexane binary mixture

| COMPOSITION HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H (% by wt.) | BOILING TEMPERATURE (°C) |
|--|-----------------------------|
| 0 | 68.00 |
| 15.4 | 43.86 |
| 34.0 | 35.15 |
| 50.8 | 33.12 |
| 65.6 | 32.42 |
| 74.7 | 32.10 |
| 78.1 | 32.15 |
| 90.1 | 32.22 |
| 100 | 35.39 |

Table 8a: evaluation of the azeotropic and near azeotropic
behaviour by determination of the vapour pressure per cent
variation after evaporation of 50% of the initial liquid
mass

| Initial composition (% by wt.) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/ n-hexane | Temperature (°C) | Initial pressure (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|--|---------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 74.7/25.3 | 32.10 | 1.013 | 0 |
| 65.6/34.4 | 32.10 | 1.006 | 0.60 |
| 90.1/9.9 | 32.10 | 1.011 | 0.89 |

Table 9: evaluation of the boiling temperature at the pressure of 1.013 bar
 $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ /n-pentane binary mixture

| COMPOSITION $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ (% by wt.) | BOILING TEMPERATURE (°C) |
|---|-----------------------------|
| 0 | 35.79 |
| 17.3 | 31.75 |
| 29.1 | 31.52 |
| 60.8 | 31.2 |
| 68.0 | 31.04 |
| 72.1 | 31.08 |
| 74.3 | 31.15 |
| 79.3 | 31.25 |
| 84.3 | 31.77 |
| 93.4 | 35.83 |
| 100 | 58.21 |

Table 9a: azeotropic and near azeotropic behaviour evaluation by determination of the vapour pressure per cent variation after evaporation of 50% of the initial liquid mass

| Initial composition (% by wt.) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ / n-pentane | Temperature (°C) | Initial pressure (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|---|---------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 60.8/39.2 | 31.02 | 1.013 | 0 |
| 17.3/82.7 | 31.02 | 1.002 | 4.59 |
| 74.3/25.7 | 31.02 | 1.008 | 4.36 |

Table 10: boiling temperature evaluation at the pressure of
1.013 bar
HCF₂OCF₂CF₂OCF₂H/acetone binary mixture

| COMPOSITION HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H (% by wt.) | BOILING TEMPERATURE (°C) |
|--|-----------------------------|
| 0 | 56.50 |
| 15.5 | 56.83 |
| 30.8 | 58.23 |
| 40.7 | 59.45 |
| 58.6 | 62.87 |
| 70.0 | 65.04 |
| 79.4 | 65.96 |
| 85.5 | 65.28 |
| 89.9 | 64.41 |
| 100 | 58.21 |

Table 10a: azeotropic and near azeotropic behaviour evaluation by determination of the vapour pressure per cent variation after evaporation of 50% of the initial liquid mass

| Initial composition (% by wt.) HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/ acetone | Temperature (°C) | Initial pressure (bar) | New composition after liquid evaporation of 50% by weight HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/ acetone (% by wt.) | $\Delta P /$ $P \times 100$ (%) |
|---|---------------------|------------------------------|--|---------------------------------------|
| 79.5/20.5 | 65.96 | 1.013 | 79.3/20.7 | 0 |
| 69.5/30.5 | 65.96 | 1.044 | 73.9/26.1 | 2.78 |
| 84.8/15.2 | 65.96 | 1.035 | 82.5/17.5 | 2.90 |

Table 11: boiling temperature evaluation at the pressure of
1.013 bar
HCF₂OCF₂CF₂OCF₂H/n-hexane binary mixture

| COMPOSITION HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H (% by wt.) | BOILING TEMPERATURE (°C) |
|--|-----------------------------|
| 0 | 68.00 |
| 20.6 | 56.24 |
| 39.7 | 48.81 |
| 59.9 | 46.74 |
| 73.8 | 46.66 |
| 78.7 | 46.76 |
| 89.9 | 49.00 |
| 100 | 58.21 |

Table 11a: azeotropic and near azeotropic behaviour evaluation by determination of the vapour pressure per cent variation after evaporation of 50% of the initial liquid mass

| Initial composition (% by wt.) HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/ n-hexane | Temperature (°C) | Initial pressure (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|--|---------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 73.8/26.2 | 46.66 | 1.013 | 0 |
| 39.8/60.2 | 46.66 | 0.938 | 7.57 |
| 89.9/10.1 | 46.66 | 0.935 | 8.02 |

Table 12: boiling temperature evaluation at the pressure of
1.013 bar
HCF₂OCF₂CF₂OCF₂H/ethyl alcohol binary mixture

| COMPOSITION HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H (% by wt.) | BOILING TEMPERATURE (°C) |
|--|-----------------------------|
| 0 | 78.50 |
| 20.6 | 72.35 |
| 48.9 | 63.70 |
| 62.6 | 60.12 |
| 80.0 | 57.33 |
| 89.7 | 56.07 |
| 94.7 | 55.65 |
| 98.0 | 55.75 |
| 99.0 | 56.02 |
| 100 | 58.21 |

Table 12a: azeotropic and near azeotropic behaviour evaluation by determination of the vapour pressure per cent variation after evaporation of 50% of the initial liquid mass

| Initial composition (% by wt.) HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/ ethyl alcohol | Temperature (°C) | Initial pressure (bar) | New composition after evaporation of 50% by weight of the liquid (% by wt.) HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/ ethyl alcohol | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|---|---------------------|------------------------------|---|--------------------------------|
| 94.7/5.3 | 55.65 | 1.013 | 95.0/5.0 | 0 |
| 79.4/20.6 | 55.65 | 0.954 | 75.6/24.4 | 1.26 |
| 99.0/1.0 | 55.65 | 1.005 | 99.3/0.7 | 2.99 |

Table 13: evaluation of the azeotropic behaviour of ternary mixtures by determination of the vapour pressure per cent variation after evaporation of 50% of the initial liquid mass

Ternary mixtures

| Initial composition (% by wt) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/ acetone | Boiling temperature (°C) | Initial pressure (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|--|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 12.0/18.0/70.0 | 57.75 | 1.013 | 3.16 |
| HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H n-pentane 30.0/20.0/50.0 | 25.50 | 1.013 | 0.30 |

EXAMPLE 2Use of HFPE-based mixtures as foaming agents for the preparation of rigid polyurethanes

Counter foams have been prepared according to the following procedure:

In a polyethylene cylindrical container (diameter 12 cm; height 18 cm) 100 g of polyol, the required water amount for each kind of formulation and the foaming agent used for the test, are introduced.

The content is mixed with mechanical stirrer for one minute at the rate of 1900 rpm, then isocyanate is added and stirring is continued at the same speed for 15 seconds.

The foam is allowed to freely expand until the completion of the reaction.

A foam portion is drawn in the central part of the foamed agent for the visual observation of the homogeneity, of the cellularity properties of the foamed agent and for the density determination.

The data are reported in Table 15 in comparison with those obtained with CFC 11 and HCFC 141b (α and β comparative examples).

Table 14

| | Example α (comp) | Example β (comp) | Example γ | Example δ | Example ϵ |
|--|----------------------------|---------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| Polyol♣ polyether (g) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Water pbw (g) | 2 | 2 | 2.6 | 2.7 | 2.6 |
| Aminic catalyst ♦ pbw (g) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| CFC 11 pbw (g) | 30* | | | | |
| HCFC 141b pbw (g) | | 28§ | | | |
| HFPE1/ HFC 365mfc (60/40) pbw (g) | | | 29.8* | | |
| HFPE1/ HFC 356ffa (20)(80) pbw (g) | | | | 28.5* | |
| HFPE1/ HFPE2/ n-pentane (18)(72) (10) pbw (g) | | | | | 33* |
| ISOCYA- NATE ♣ pbw (g) | 160 | 160 | 170 | 175 | 170 |
| Density kg/m ³ | 30 | 29.7 | 30.0 | 29.8 | 30.0 |
| Foam appearance | GOOD | GOOD | GOOD | GOOD | GOOD |

HFPE1 = $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$

HFPE2 = $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$

*: non flammable

§: flammable

♣: polyol polyether with a number of hydroxyl equal to 500
mg KOH/g and containing silicone surfactant

♦: N,N-dimethyl cyclohexylamine

♠: Polymeric methylenediphenylisocyanate (MDI)-DESMODUR
44V20 by Bayer

pbw: parts by weight per 100 g of polyol

The HFPE-based mixtures allow to obtain polyurethane foams with good homogeneity and cellularity characteristics with densities similar to the reference products.

Sufficiently low densities (about 30Kg/m³) are obtained with amounts of fluorinated foaming agent and water comparable with the amounts used in the reference formulations with CFC 11 and HCFC 141b.

A further advantage given by the mixtures containing HFPE is that to eliminate or limit the inflammability due to the other flammable components present in the mixture (n-pentane, HFC 365 mfc, HFC 356 ffa) with remarkable advantages in terms of foaming agent handling and in terms of reaction with fire of the final polyurethanic manufactured articles.

CLAIMS

1. Use as foaming agents having a low environmental impact of azeotropic or near azeotropic compositions, based on difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) and/or 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether, essentially consisting of:

composition
% by weight

| | | |
|-------|--|---------------|
| I) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentane | 1-95 99-5 |
| II) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HFC}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); iso-pentane | 1-99 99-1 |
| III) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimethyl ketone (acetone) | 1-60 99-40 |
| IV) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,3,3-pentafluorobutane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365 mfc) | 1-99 99-1 |
| V) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HCF 356 ffa) | 1-40 99-60 |
| VI) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); methoxymethyl methylether | 1-96 99-14 |
| VII) | difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2$); n-hexane | 30-99 70-1 |
| VIII) | 1-difluoromethoxy | |

| | | |
|-----|--|---------------|
| | 1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentane | 1-93 99-7 |
| IX) | 1-difluoromethoxy 1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimethyl ketone (acetone) | 30-99 70-1 |
| X) | 1-difluoromethoxy 1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-hexane | 15-99 85-1 |
| XI) | 1-difluoromethoxy 1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); ethyl alcohol | 5-99 95-1 |

2. Use of azeotropic or near azeotropic compositions
according to claim 1 essentially consisting of:

| | composition % by weight |
|---|----------------------------|
| I) difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentane | 25-95 75-5 |
| II) difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HFC}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); iso-pentane | 25-98 75-2 |
| III) difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimethyl ketone (acetone) | 20-60 80-40 |
| IV) difluoromethoxy bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,3,3-pentafluorobutane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365 mfc) | 10-98 90-2 |
| V) difluoromethoxy | |

| | | |
|-------|---|-------|
| | bis(difluoromethyl ether) | 10-40 |
| | (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); | |
| | 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane | 90-60 |
| | (CF ₃ CH ₂ CH ₂ CF ₃ , HCF 356 ffa) | |
| VI) | difluoromethoxy | |
| | bis(difluoromethyl ether) | 25-96 |
| | (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); | |
| | methoxymethyl methylether | 75-14 |
| VII) | difluoromethoxy | |
| | bis(difluoromethyl ether) | 35-98 |
| | (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂); | |
| | n-hexane | 65-2 |
| VIII) | 1-difluoromethoxy | |
| | 1,1,2,2-tetrafluoroethyl | |
| | difluoromethyl ether | 25-93 |
| | (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); | |
| | n-pentane | 75-7 |
| IX) | 1-difluoromethoxy | |
| | 1,1,2,2-tetrafluoroethyl | |
| | difluoromethyl ether | 50-98 |
| | (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); | |
| | dimethyl ketone (acetone) | 50-2 |
| X) | 1-difluoromethoxy | |
| | 1,1,2,2-tetrafluoroethyl | |
| | difluoromethyl ether | 25-98 |
| | (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); | |
| | n-hexane | 75-2 |
| XI) | 1-difluoromethoxy | |
| | 1,1,2,2-tetrafluoroethyl | |
| | difluoromethyl ether | 10-98 |
| | (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); | |
| | ethyl alcohol | 90-2 |

3. Use of azeotropic compositions according to claims 1 and 2 in correspondence of which an absolute minimum or maximum of the boiling temperature at the pressure of 1.013 bar with respect to the pure products is noticed, defined as follows:

A) difluoromethoxy-bis

| | | |
|----|---|------------|
| | (difluoromethyl ether) | 62% by wt. |
| | (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); | |
| | n-pentane | 38% by wt. |
| B) | difluoromethoxy- | |
| | bis(difluoromethyl ether) | 63% by wt. |
| | (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); | |
| | iso-pentane | 36% by wt. |
| C) | difluoromethoxy- | |
| | bis(difluoromethyl ether) | 42% by wt. |
| | (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); | |
| | dimethyl ketone (acetone) | 58% by wt. |
| D) | difluoromethoxy- | |
| | bis(difluoromethyl ether) | 60% by wt. |
| | (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); | |
| | 1,1,1,3,3-pentafluorobutane | 40% by wt. |
| | (CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃ , HFC 365 mfc) | |
| E) | difluoromethoxy- | |
| | bis(difluoromethyl ether) | 20% by wt. |
| | (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); | |
| | 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane | 80% by wt. |
| | (CF ₃ CH ₂ CH ₂ CF ₃ , HCF 356 ffa) | |
| F) | difluoromethoxy- | |
| | bis(difluoromethyl ether) | 59% by wt. |
| | (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); | |
| | methoxymethyl methyl ether | 41% by wt. |
| G) | difluoromethoxy- | |
| | bis(difluoromethyl ether) | 75% by wt. |
| | (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); | |
| | n-hexane | 25% by wt. |
| H) | 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetra- | |
| | fluoroethyl difluoromethyl ether | 61% by wt. |
| | (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); | |
| | n-pentane | 39% by wt. |
| I) | 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetra- | |
| | fluoroethyl difluoromethyl ether | 79% by wt. |
| | (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); | |
| | dimethyl ketone (acetone) | 21% by wt. |
| L) | 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetra- | |
| | fluoroethyl difluoromethyl ether | 74% by wt. |
| | (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); | |
| | n-hexane | 26% by wt. |
| M) | 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetra- | |
| | fluoroethyl difluoromethyl ether | 95% by wt. |
| | (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); | |

ethyl alcohol

5% by wt.

4. Use as foaming agents of near azeotropic compositions according to claims 1 and 2 essentially consisting of:

| | composition % by wt. |
|--|-------------------------|
| II) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) (HFC ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); iso-pentane | 1-99 99-1 |
| III) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); dimethyl ketone (acetone) | 1-60 99-40 |
| IV) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃ , HFC 365 mfc) | 1-99 99-1 |
| V) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane (CF ₃ CH ₂ CH ₂ CF ₃ , HCF 356 ffa) | 1-40 99-60 |
| VI) difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); methoxymethyl methyl ether | 1-96 99-14 |

wherein the difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether)

part contains up to 40% by weight of 1-difluoromethoxy-

1,1,2,2-tetrafluoroethyldifluoromethyl ether.

| | | |
|----|--|-------------------|
| | difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimethyl ketone (acetone) | 70-1 |
| X) | 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-hexane | 15-99 85-1 |

wherein 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether contains up to 40% by weight of difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether).

6. Use as foaming agents of near azeotropic compositions according to claims 1 and 2 essentially consisting of:

| | composition | % by wt. |
|------|---|---------------|
| I) | difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentane | 1-95 99-5 |
| VII) | difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2$); n-hexane | 30-99 70-1 |

wherein difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether) contains up to 50% of 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether.

7. Use as foaming agents of near azeotropic compositions according to claims 1 and 2 essentially consisting of:

composition
% by wt.

| | | |
|-------|--|---------------|
| VIII) | 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentane | 1-93 99-7 |
| X) | 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-hexane | 15-99 85-1 |

wherein 1-difluoromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoroethyl difluoromethyl ether contains up to 50% by weight of difluoromethoxy-bis(difluoromethyl ether).

8. Use as foaming agents of ternary near azeotropic compositions according to claims 1 and 2 essentially consisting of:

| | composition | % by wt. |
|-------|--|-----------------------|
| XII) | difluoromethoxy-bis (difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,3,3-pentafluorobutane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365 mfc) hydrocarbon | 1-64 98-1 1-35 |
| XIII) | difluoromethoxy-bis (difluoromethyl ether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HFC 356 ffa) hydrocarbon | 1-22 98-43 1-35 |

9. Use of the compositions according to claim 8 wherein hydrocarbon is selected between n-pentane and isopentane.
10. Use of compositions according to claims 8 and 9 wherein

hydrocarbon is present in the range 1-20% by weight.

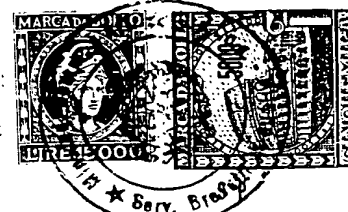
11. Use of azeotropic or near azeotropic compositions according to claims 1-10 wherein the ether portion HFPE1 and/or HFPE2 can contain at least up to 10% by weight of hydrofluoropolyethers having the same structure but with boiling point in the range 5°-80°C.
12. Use as foaming agents, for the preparation of polyurethanes, of the compositions according to claims 1-7 and 11, mentioned at points I, II, IV, V, VI, VII, VIII, X, A, B, D, E, F, G, H and L.
13. Use of the compositions according to claim 12 in amounts in the range 1-15% by weight on the total preparation, including the same foaming agent; preferably 1.5-10% by weight, more preferably 1.5-8% by weight on the total formulation for the foam preparation.
14. Use of the compositions according to claim 12 in combination with H₂O and/or CO₂ (gaseous).
15. Use of the compositions according to claim 14 wherein the water amount is in the range 0.5-7, preferably 1-6, and more preferably 1-4 parts by weight on one hundred parts of polyol.
16. Use of the compositions according to claim 14 wherein the CO₂ (gas) amount is in the range 0.6-10 parts,

preferably 1-8 parts by weight on one hundred parts of polyol.

17. Use of the compositions according to claims from 1 to 16 wherein stabilizers for radicalic decomposition reactions are added, the concentration of which is in the range 0.1-5% by weight with respect to the foaming agent.
18. Use as foaming agents for thermoplastic polymers of the compositions according to claims 1-11, mentioned at points I, II, III, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, A, B, C, G, H, I, L and M.
19. Use of the compositions according to claim 18 in combination with foaming agents of physical type selected from CO₂, HFC 134a, HFC 227ea, HFC152a (1,1 difluoroethane), HFC 236ea (1,1,1,2,3,3 hexafluoropropane) or mixtures thereof.
20. Use of the compositions according to claims 18 and 19 in amounts in the range 5-30% by weight on the thermoplastic polymer.
21. Use of the compositions according to claims from 1 to 11 and from 18 to 20 wherein stabilizers for radicalic decomposition reactions are added, the concentration of which is in the range 0.1-5% by weight with respect to the foaming agent.

22. Polyurethane compositions comprising the foaming compositions according to claims 12-17.
23. Compositions of thermoplastic polymers according to claims 18-21.

AF 900/031



AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODU:

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE - DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

1. Denominazione **AUSIMONT S.p.A.**Residenza **MILANO**

2. Denominazione

Residenza

codice 0000003297390159

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome **SANA DANIELE**denominazione studio di appartenenza **SANA PATENTS**via **G.B. MORGAGNI**n. **2** città **MILANO**C.P. **20129** (prov.) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via

n.

città

C.P.

(prov.)

D. TITOLO

classe proposta sez. di sci.

gruppo sottogruppo

"COMPOSIZIONI ESPANDENTI"ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: S ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA

N. PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1. **MUSSO EZIO**1. **GIROLOMONI SAURO**2. **BASILE GIAMPIERO**

2.

F. PRIORITÀ

1. data di deposito

in data di

in data di

data di deposito

filedato

SOLGIMENTO RISERVE

Data

N. Protocollo

1.

2.

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI



DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

SOLGIMENTO RISERVE

Data

N. Protocollo

Doc. 1. **2** PROVA n. pag. **45**

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ...

Doc. 2. PROVA n. tav.

disegno obbligatorio se citato in descrizione 1 esemplare ...

Doc. 3. **1** R.T.intento di deposito di prodotto o riferimento a prodotto già esistente **MI 97A 001767**Doc. 4. **1** R.S.

designazione inventore ...

Doc. 5. R.S.

documenti di priorità con traduzione in italiano ...

Doc. 6. R.S.

autorizzazione e atto di cessione ...

Doc. 7.

nominativo completo del richiedente

8. attestato di versamento totale lire

CINQUECENTOSESSANTACINQUEMILA=

obbligatorio

COMPILATO IL **19 08 1998**

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

p. **AUSIMONT S.p.A.**CONTINUA SINO **NO****SANA PATENTS (DANIELE SANA)**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SINO **S I**

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANOcodice **15**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI98A 001905

Reg. A

L'anno millenovecento

NOVANTOTTO

il giorno

DICIANNOVE

del mese di

AGOSTOIl (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. **00** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro
dell'ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

CORTONESI MAURIZIO

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

NUMERO DOMANDA

M198A001905

REG. A

NUMERO BREVETTO

DATA DI DEPOSITO

19 08 1998 AF 9930/031

DATA DI RILASCIO

A. RICHIEDENTE (I)

AUSIMONT S.p.A.

Denominazione

MILANO

Residenza

D. TITOLO

"COMPOSIZIONI ESPANDENTI"

Classe proposta (sez. cl. sci')

(gruppo/sottogruppo)

L. RIASSUNTO

USO COME AGENTI ESPANDENTI A BASSO IMPATTO AMBIENTALE DI COMPOSIZIONI AZEOTROPICHE O QUASI AZEOTROPICHE CHE UTILIZZANO DIFLUOROMETOSI-BIS(DIFLUOROMETIL ETERE) E/O DI 1-DIFLUOROMETOSI-1,1,2,2-TETRAFLUOROETIL DIFLUOROMETIL ETERE.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

19 AGO. 1998

La presente invenzione si riferisce a composizioni azeotropiche o quasi azeotropiche da utilizzare come sostituti di triclorofluorometano (CFC 11) nel campo dell'espansione.

Più in particolare la presente invenzione si riferisce a miscele azeotropiche o quasi azeotropiche caratterizzate da valori nulli di ODP (Ozono Depletion Potential), da bassi valori di GWP (Global Warming Potential) e VOC (Volatile organic Compounds) da impiegare come agenti espandenti in sostituzione di CFC 11.

I poliuretani espansi rappresentano una categoria di materiali di ampio utilizzo per applicazioni che riguardano l'industria dell'arredamento, dell'auto ed in generale dei trasporti, dell'edilizia e del freddo.

I poliuretani sono prodotti di poliaddizione tra isocianati e polioli; a seconda delle caratteristiche dei precursori è possibile ottenere espansi flessibili, rigidi o con caratteristiche intermedie.

I primi sono utilizzati nel settore dell'arredamento e dell'auto, mentre i poliuretani rigidi hanno trovato largo impiego nel campo dell'isolamento termico per l'edilizia e per l'industria del freddo.

Tutte le schiume poliuretaniche richiedono un agente espandente per la loro preparazione al fine di ottenere strutture cellulari, densità, proprietà meccaniche e di isolamento adatte per ogni tipo di applicazione.

Come è noto, l'agente espandente principale utilizzato per la preparazione di poliuretani espansi è stato per lungo tempo il CFC 11.

I CFC ed in particolare CFC 11 hanno, però, lo svantaggio di comportare un elevato potere distruttivo sullo strato di ozono stratosferico, pertanto, la produzione e la commercializzazione sono state sottoposte a regolamentazione e quindi proibite a partire dal 1 gennaio 1995.

Nel campo dei poliuretani espansi, la versatilità di impiego di questi prodotti, che consente applicazioni in diversi settori con l'utilizzo di appropriate tecnologie e formulazioni delle materie prime, ha reso impossibile l'individuazione di un unico prodotto valido per la sostituzione in tutte le applicazioni di CFC 11.

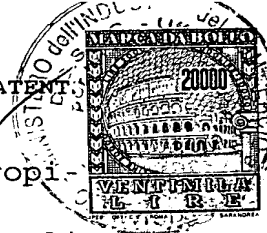
Le soluzioni alternative che oggi risultano più largamente utilizzate prevedono l'uso di idrocarburi (n-pentano, isopentano e ciclo-pentano) o di HCFC 141b (1,1 dicloro-1 fluoro etano).

Gli idrocarburi a causa della loro elevata infiammabilità, non hanno un utilizzo generalizzato e richiedono ingenti investimenti per evitare il rischio di incendio e di esplosio-

ne negli impianti che li utilizzano. Inoltre, questi agenti espandenti costituiscono una fonte di inquinamento atmosferico in quanto, se sono esposti alla luce solare in presenza di ossidi di azoto, subiscono fenomeni di degradazione ossidativa, con formazione del cosiddetto "smog ossidante" ricco di ozono. Per questa loro caratteristica negativa questi prodotti sono classificati come composti VOC (Volatile Organic Compound). HCFC 141b, che è stato ed è uno dei sostituti più validi per queste applicazioni, ha però lo svantaggio di essere moderatamente infiammabile e soprattutto di essere caratterizzato da un valore di ODP pari a 0,11 (CFC 11=1) e quindi è stato sottoposto a limitazioni di uso e regolamentazione a favore di prodotti con ODP inferiore o nullo. E' evidente pertanto la necessità di avere a disposizione prodotti alternativi che siano in grado di limitare ulteriormente o di superare definitivamente i problemi ambientali e di sicurezza sopra ricordati e che consentano un uso più semplice e generalizzato come agenti espandenti.

In una precedente domanda di brevetto a nome della Richiedente sono state descritte composizioni espandenti che utilizzavano specifici idrofluoropolietteri. Tuttavia gli detti idrofluoropolietteri risultano molto costosi per il loro processo di ottenimento.

Era dunque sentita l'esigenza di avere a disposizione composizioni espandenti a base di detti idrofluoropolietteri



(HFPE) aventi un comportamento azeotropico o quasi azeotropico, e caratterizzate dall'avere proprietà chimico-fisiche tali da essere adatte come sostituti di CFC 11 e con impatto ambientale espresso in termini di ODP nullo e bassi valori di GWP e VOC.

La Richiedente ha inaspettatamente trovato che le miscele a base di idrofluoropolietteri (HFPE), oggetto della presente invenzione, hanno comportamento azeotropico o quasi azeotropico, sono caratterizzate da proprietà chimico-fisiche tali da essere adatte come sostituti di CFC 11, hanno un impatto ambientale espresso in termini di ODP nullo e bassi valori di GWP e VOC.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione composizioni azeotropiche o quasi azeotropiche da utilizzare come agenti espandenti a basso impatto ambientale, consistenti essenzialmente di:

| | | composizione % in peso | |
|------|--|---------------------------|----------------|
| | | generale | preferita |
| I) | difuorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentano | 1-95 99-5 | 25-95 75-5 |
| II) | difuorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HFC}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); iso-pentano | 1-99 99-1 | 25-98 75-2 |
| III) | difuorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimetil chetone (acetone) | 1-60 99-40 | 20-60 80-40 |

| | | composizione % in peso | |
|-------|---|---------------------------|-----------------------|
| | | generale | preferita |
| IV) | difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365mfc) | 1-99 99-1 | 10-98 90-2 |
| V) | difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,4,4,4-esaffluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HCF 356 ffa) | 1-40 99-60 | 10-40 90-60 |
| VI) | difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); metossimetil metiletere | 1-96 99-14 | 25-96 75-14 |
| VII) | difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2$); n-esano | 30-99 70-1 | 35-98 65-2 |
| VIII) | 1-difluorometossi 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentano | 1-93 99-7 | 25-93 75-7 |
| IX) | 1-difluorometossi 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimetil chetone (acetone) | 30-99 70-1 | 50-98 50-2 |
| X) | 1-difluorometossi 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-esano | 15-99 85-1 | 25-98 75-2 |
| XI) | 1-difluorometossi 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); alcool etilico | 5-99 95-1 | 10-98 90-2 |

Il difluorometossi-bis(difluorometil etere) viene indicato per semplicità HFPE1; il 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere è indicato come HFPE2. Più in particolare le composizioni azeotropiche, in corrispondenza delle quali si osserva un minimo o un massimo assoluto nella temperatura di ebollizione alla pressione di 1,013 bar rispetto ai prodotti puri, sono così definite:

Le composizioni
sono definite entro
+/- 2 % in peso

| | |
|---|------------------------------|
| A) difluorometossi-bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentano | 62 % in peso 38 % in peso |
| B) difluorometossi-bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); iso-pentano | 63 % in peso 36 % in peso |
| C) difluorometossi-bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimetil chetone (acetone) | 42 % in peso 58 % in peso |
| D) difluorometossi-bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365mfc) | 60 % in peso 40 % in peso |
| E) difluorometossi-bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,4,4,4-esafuorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HCF 356 ffa) | 20 % in peso 80 % in peso |
| F) difluorometossi-bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); metossimetil metil etere | 59 % in peso 41 % in peso |
| G) difluorometossi-bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-esano | 75 % in peso 25 % in peso |

composizioni
+/- 2 % in peso

| | |
|--|----------------------------------|
| H) 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentano | 61 % in peso 39 % in peso |
| I) 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimetil chetone (acetone) | 79 % in peso 21 % in peso |
| L) 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-esano | 74 % in peso 26 % in peso |
| M) 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); alcool etilico | 95 % in peso 5 % in peso |

Le miscele a comportamento azeotropico o quasi azeotropico sono di fondamentale importanza al fine di evitare frazionamenti o variazioni sensibili della loro composizione durante tutte le operazioni di manipolazione, dosaggio e stoccaggio in cui possono verificarsi perdite accidentali per evaporazione del liquido e conseguentemente variazioni della composizione nominale del fluido da utilizzare.

Le variazioni di composizione che si verificano in tutti i casi in cui si utilizzano miscele non azeotropiche comportano deviazioni delle prestazioni dell'agente espandente e la necessità di procedere a rabbocchi differenziati al fine di ripristinare la composizione originale e quindi le caratteristiche chimico-fisiche della miscela.

Inoltre, se le formulazioni contengono componenti infiam-

mabili più volatili, la fase vapore si arricchisce in tale componente fino a raggiungere il limite di infiammabilità, con evidenti pericoli per la sicurezza d'uso.

Analogamente, se il componente infiammabile è meno volatile, esso si concentra nella base liquida dando origine ad un liquido infiammabile.

E' noto che per evitare tali svantaggi e sfruttare la possibilità di modulare positivamente caratteristiche differenti dei composti puri è necessario utilizzare miscele aventi comportamento azeotropico o quasi azeotropico.

Un azeotropo è una miscela particolare che ha proprietà chimico-fisiche singolari, inaspettate ed imprevedibili delle quali le più importanti vengono riportate qui di seguito.

Un azeotropo è una miscela di due o più fluidi che ha la stessa composizione nella fase vapore ed in quella liquida quando si trova in equilibrio in determinate condizioni.

La composizione azeotropica è definita da particolari valori di temperatura e pressione; in queste condizioni le miscele subiscono passaggi di fase a composizione e temperatura costante come se fossero composti puri.

Un quasi azeotropo è una miscela di due o più fluidi che ha una composizione del vapore sostanzialmente identica a quella del liquido e subisce passaggi di fase senza modificare sostanzialmente la composizione e la temperatura.

Una composizione è quasi azeotropica se, dopo evaporazio-



ne a temperatura costante del 50% della massa iniziale del liquido, la variazione percentuale della tensione di vapore tra la composizione iniziale e finale risulta inferiore al 10%; nel caso di un azeotropo non si osserva variazione della pressione tra la composizione iniziale e quella ottenuta dopo l'evaporazione del 50% del liquido.

Le miscele azeotropiche o quasi azeotropiche rientrano tra i casi che presentano variazioni rilevanti dalla legge di Raoult, sia positive che negative. Com'è noto all'esperto del ramo tale legge è valida per i sistemi a comportamento ideale.

Deviazioni rispetto all'idealità sono causate da inaspettate ed imprevedibili interazioni intermolecolari tra i componenti del sistema binario o ternario tali da generare interazioni superiori od inferiori a quelle che si instaurano tra le molecole dei prodotti puri.

Quando tali deviazioni sono sufficientemente marcate, la tensione di vapore della miscela nel punto azeotropico deve essere pertanto caratterizzata da valori o inferiori o superiori a quella dei componenti puri.

E' evidente che, se la curva della tensione di vapore della miscela presenta un massimo, questo corrisponde ad un minimo della temperatura di ebollizione; viceversa a un valore di minimo della tensione di vapore corrisponde a un massimo della temperatura di ebollizione.

La miscela azeotropica ammette soltanto una composizione

per ogni valore della temperatura e della pressione.

Tuttavia, variando temperatura e pressione, si possono ottenere più composizioni azeotropiche a partire dagli stessi componenti.

Per esempio, l'insieme di tutte le composizioni degli stessi componenti che hanno un minimo od un massimo nella temperatura di ebollizione a differenti livelli di pressione costituiscono un campo di composizioni azeotropiche.

Gli idrofluoropolietieri utilizzati nelle composizioni della presente invenzione: difluorometossi-bis(difluorometil etere) HFPE1 e di 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere HFPE2, sono ottenuti mediante processi di decarbossilazione dei sali alcalini ottenuti per idrolisi e salificazione dei corrispondenti acilfluoruri, applicando processi noti nell'arte. Ad esempio, la decarbossilazione viene effettuata in presenza di composti donatori di idrogeno, ad esempio acqua, a temperature di 140-170°C e sotto una pressione di almeno 4 atm. Si veda per esempio il brevetto EP-695.775 e gli esempi in esso riportati; questo brevetto è qui incorporato integralmente per riferimento.

Le caratteristiche dei due idrofluoropolietieri utilizzati nelle composizioni della presente invenzione sono riportate in Tabella 1 in confronto con CFC 11 e HCFC 141b per quanto riguarda ODP e GWP.

Sono state trovate composizioni quasi azeotropiche come

descritte nei punti II, III, IV, V, VI, in cui la porzione di difluorometossi-bis(difluorometil etere) contiene fino al 40% in peso di 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetildifluorometil etere, utilizzabili come agenti espandenti.

Risultano composizioni quasi azeotropiche, utilizzabili come agenti espandenti, quelle descritte nei punti IX e X in cui l'1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere contiene fino al 40% in peso di difluorometossi-bis(difluorometil etere).

Mantengono comportamento quasi azeotropico e l'impiego come agenti espandenti, le composizioni indicate ai punti I e VII in cui il difluorometossi-bis(difluorometil etere) contiene fino al 50% di 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere.

Analogamente per le composizioni indicate ai punti VIII e X in cui il 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere contiene fino al 50% in peso di difluorometossi-bis(difluorometil etere).

Ulteriore oggetto della presente invenzione sono composizioni quasi azeotropiche ternarie consistenti essenzialmente di:

| | % in peso |
|--|-----------|
| XII) difluorometossi-bis(difluorometil etere) | 1-64 |
| ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| 1,1,1,3,3-pentafluorobutano | 98-1 |
| ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365mfc) | |
| idrocarburo | 1-35 |

| | |
|---|-------|
| XIII) difluorometossi-bis(difluorometil etere) | 1-22 |
| ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| 1,1,1,4,4,4-esafuorobutano | 98-43 |
| ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HCF 356 ffa) | |
| idrocarburo | 1-35 |

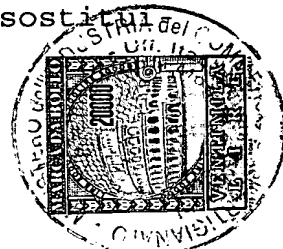
utilizzate come agenti espandenti.

Tra gli idrocarburi sono preferiti il n-pentano e l'isopentano presenti ancora più preferibilmente tra 1 ed il 20% in peso.

Ulteriore oggetto della presente invenzione sono composizioni azeotropiche o quasi azeotropiche da usarsi come agenti espandenti, come descritte nei punti da I) a XIII) e da A) a M), in cui, la porzione eterica HFPE1 e/o HFPE2 può contenere almeno fino al 10% in peso di idrofluoropolietteri aventi stessa struttura ma con punto di ebollizione compreso tra 5 e 80°C. Pertanto si può parlare di fluidi costituiti essenzialmente da difluorometossi-bis(difluorometil etere) e da 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere.

In queste condizioni la presenza di idrofluoropolietteri in quantità inferiore al 10% in peso non comporta significative variazioni delle caratteristiche applicative e del comportamento quasi azeotropico delle composizioni derivanti dalla combinazione dei due idrofluoropolietteri.

Le composizioni indicate nei punti I, II, IV, V, VI, VII, VIII, X, A, B, D, E, F, G, H ed L sono preferite come agenti espandenti per poliuretani espansi, venendo quindi a sostituire



re il CFC 11 ed ovviando a tutti gli inconvenienti di incompatibilità ambientale ad esso correlati.

Le schiume poliuretatiche prodotte con le composizioni azeotropiche o quasi azeotropiche della presente invenzione sono ottenute mediante reazione tra polioli e isocianati in presenza di catalizzatori ed altri additivi comunemente impiegati per la preparazione di espansi poliuretatici, utilizzando tecniche note. A seconda dei prodotti espansi che si desidera preparare verranno impiegati polioli e isocianati tali da ottenere in combinazione con le composizioni della presente invenzione le caratteristiche chimico fisiche e meccaniche richieste per ogni specifica applicazione.

Un ulteriore vantaggio della presente invenzione, nel campo della preparazione degli espansi poliuretatici, è quello di poter modulare l'affinità delle miscele indicate con i diversi tipi di polioli utilizzati per le differenti applicazioni, al fine di ottenere le caratteristiche desiderate del manufatto in termini di densità, di proprietà meccaniche e di isolamento, con la possibilità, quindi, di un utilizzo più generalizzato dell'espandente che modifica a seconda delle applicazioni la sola composizione.

Le composizioni azeotropiche o quasi azeotropiche vengono aggiunte alla formulazioni in quantità comprese tra 1-15 % in peso sul totale del preparato, compreso lo stesso agente espandente. Preferibilmente tra 1,5-10 % in peso, più preferi-

bilmente tra 1,5-8 % in peso sulla formulazione totale per la preparazione dell'espanso.

Le composizioni indicate possono essere vantaggiosamente utilizzate in combinazione con H_2O e/o CO_2 (gas).

In particolare possono essere utilizzate in combinazione con acqua, come in passato veniva effettuato per le formulazioni a base di CFC 11, CFC 11 "less" e oggi viene comunemente effettuato per le formulazioni a base di HCFC 141b.

L'acqua può essere aggiunta alle formulazioni in quantità compresa tra 0,5-7, preferibilmente tra 1-6, e più preferibilmente tra 1-4 parti in peso su cento parti di poliolo.

La CO_2 (gas) può essere impiegata in concentrazioni comprese tra 0,6-10 parti, preferibilmente tra 1-8 parti peso su cento parti di poliolo.

Le miscele indicate possono essere utilizzate in combinazione con agenti stabilizzanti al fine di limitare le reazioni di decomposizione radicalica che, come è noto, sono favorite dalla temperatura, dalla presenza di metalli e dalle formulazioni per poliuretano molto reattive (per esempio ad opera di polioli e/o dei catalizzatori di natura basica utilizzati in tali formulazioni).

Le reazioni di degradazione radicalica che riguardano soprattutto le miscele contenenti HFC 356 ffa e 365 mfc, possono essere impedito o limitate mediante l'uso di nitroparafine e/o sostanze organiche nella cui molecola sono presenti

doppi legami coniugati.

Gli stabilizzanti utilizzati in combinazione con le composizioni della presente invenzione hanno una concentrazione compresa tra 0,1 e il 5% in peso rispetto all'agente espandente.

Inoltre le composizioni descritte ai punti I, II, III, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, A, B, C, G, H, I, L, M possono essere impiegate per la preparazione di espansi termoplastici.

Dette composizioni possono essere utilizzate come espandenti soprattutto per polistireni e polietileni espansi; questi materiali in passato erano preparati utilizzando, come agenti espandenti principali, il diclorofluorometano (CFC 12), il CFC 11 o loro miscele.

Attualmente polistireni e polietileni per applicazioni di isolamento termico sono prodotti utilizzando miscele a base di HCFC (HCFC 22: clorotrifluoro metano; HFC 142b: 1 cloro-1,1 difluoro etano), che ovviamente avranno un uso limitato nel tempo per ragioni ambientali legate ai valori non nulli di ODP.

Le composizioni prima indicate utilizzate per la preparazione di polistireni e polietileni espansi possono essere vantaggiosamente impiegate in combinazione con agenti espandenti di tipo fisico selezionati tra CO₂, HFC 134a (1,1,1,2 tetrafluoroetano), HFC 227ea, HFC 152a (1,1 difluoroetano),

HFC 236ea (1,1,1,2,3,3 esafluoropropano) e loro miscele binarie.

In particolare la concentrazione dell'agente espandente da utilizzare per la sintesi dei polimeri termoplastici espansi è compresa tra il 5 e il 30% in peso sul polimero termoplastico. L'agente espandente utilizzato per la preparazione degli espansi può essere ripartito tra le composizioni azeotropiche o quasi azeotropiche oggetto della presente invenzione, in concentrazione dal 5 al 100% in peso, e gli agenti espandenti bassobollenti e/o la CO₂ prima indicati, in concentrazione complementare fino al 95% in peso.

I seguenti esempi vengono dati a titolo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione.

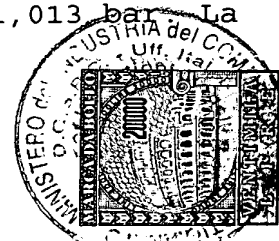
Esempio 1

Valutazione del comportamento azeotropico o quasi azeotropico

La miscela di composizione e peso noti viene introdotta in una piccola cella in vetro, preventivamente evacuata, di volume interno pari a circa 20 cm³, munita di connessioni metalliche, di valvola per il carico e di un trasduttore di pressione per valutare la tensione di vapore del sistema.

Il rapporto volumetrico di riempimento è inizialmente pari a circa lo 0,8%v.

La cella viene introdotta in un bagno termostatico e la temperatura viene lentamente variata fino ad ottenere un valore di equilibrio della tensione di vapore pari a 1,013 bar. La



temperatura corrispondente viene registrata e rappresenta la temperatura di ebollizione della miscela alla pressione di 1,013 bar.

La temperatura viene misurata in prossimità della cella di equilibrio con un termometro la cui accuratezza è pari a $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$; particolare attenzione è stata posta affinché la temperatura esterna misurata nel bagno sia effettivamente quella interna della cella.

Variando la composizione delle miscele è possibile valutare eventuali deviazioni rispetto all'idealità e quindi individuare la composizione azeotropica che, come è stato detto, sarà caratterizzata da un minimo o da un massimo assoluto rispetto ai componenti puri.

Al fine di confermare il comportamento azeotropico o quasi azeotropico, la miscela caratterizzata da un minimo o da un massimo nella temperatura di ebollizione ed altre individuate nell'intorno dell'azeotropo sono state sottoposte a test di evaporazione alla temperatura costante dell'azeotropo.

Il contenuto della cella a temperatura costante viene allontanato mediante evaporazione fino ad avere una perdita corrispondente al 50% in peso del carico iniziale.

Dalla valutazione della pressione iniziale e finale si calcola la variazione percentuale subita dalla tensione di vapore:

se il calo è uguale a zero la miscela in quelle condizioni è

un azeotropo, se il calo è < del 10% il suo comportamento è di un quasi azeotropo.

E' noto che una miscela quasi azeotropica ha un comportamento sempre più vicino ad un vero azeotropo se la variazione percentuale è sempre più piccola e vicino a zero.

Ad ulteriore conferma del comportamento azeotropico e quasi azeotropico, accanto alle valutazioni sopra riportate sono state effettuate, mediante tecnica gascromatografica, le analisi della composizione di alcune miscele oggetto della presente invenzione prima e dopo il test di evaporazione.

Le miscele azeotropiche mantengono invariata, nei limiti dell'errore della metodica analitica, la composizione dopo l'evaporazione del liquido, mentre nel caso di sistemi quasi azeotropici si osservano variazioni limitate di composizione.

In tutte le misure riportate nelle Tabelle da 2 a 13 l'osservazione visiva della fase liquida alla sua temperatura normale di ebollizione ha in ogni caso indicato che non si verificavano separazioni di fase e che le soluzioni erano limpide ed omogenee.

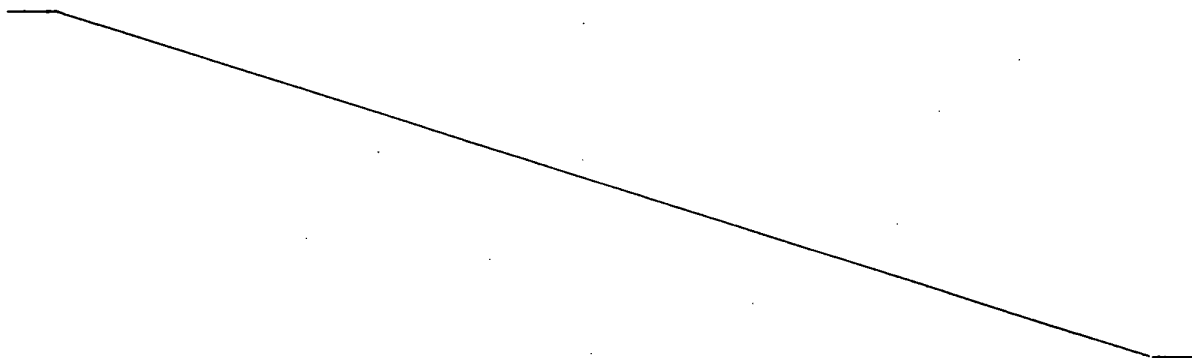


Tabella 1: Caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche
degli idrofluoropolietteri

| Formula chimica | $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ | $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ | CCl_3F CFC 11 | CCl_2CH_2 HCFC 141b |
|-----------------------|--|---|----------------------------------|--|
| Massa molecolare | 184,04 | 234,05 | 137,37 | 116,94 |
| ODP CFC 11=1 | 0 | 0 | 1 | 0,11 |
| GWP lifetime, anni | <10 | <10 | 55 | 10,8 |

Tabella n°2: valutazione della temperatura di ebollizione
alla pressione di 1,013 bar
Miscela binaria $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ /n-pentano

| COMPOSIZIONE $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ (% peso) | TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE (°C) |
|---|------------------------------------|
| 0 | 35,79 |
| 12,6 | 26,42 |
| 25,9 | 23,00 |
| 50,0 | 21,45 |
| 61,9 | 21,32 |
| 74,9 | 21,35 |
| 83,4 | 21,49 |
| 87,0 | 21,70 |
| 95,6 | 25,18 |
| 100 | 35,39 |

Tabella n° 2a: valutazione del comportamento azeotropico e
quasi azeotropico mediante determinazione della variazione
percentuale della tensione di vapore dopo evaporazione del
50% della massa di liquido iniziale.

| Composizione iniziale (%peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}/$ n-pentano | Temperatura (°C) | Pressione iniziale (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|---|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 61,9/38,1 | 21,32 | 1,013 | 0 |
| 50,3/49,7 | 21,32 | 1,010 | 2,47 |
| 84,3/15,7 | 21,32 | 1,006 | 3,08 |



Tabella n°3: valutazione della temperatura di ebollizione
alla pressione di 1,013 bar
Miscela binaria $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ /iso-pentano

| COMPOSIZIONE $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ (% peso) | TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE (°C) |
|---|------------------------------------|
| 0 | 27,18 |
| 14,2 | 21,02 |
| 20,4 | 20,00 |
| 39,5 | 17,70 |
| 61,0 | 17,40 |
| 63,1 | 17,35 |
| 80,1 | 17,68 |
| 90,4 | 19,80 |
| 100 | 35,39 |

Tabella n° 3a: valutazione del comportamento azeotropico e
quasi azeotropico mediante determinazione della variazione
percentuale della tensione di vapore dopo evaporazione del
50% della massa di liquido iniziale.

| Composizione iniziale (% peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}/$ iso-pentano | Temperatura (°C) | Pressione iniziale (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|--|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 63,0/37,0 | 17,35 | 1,013 | 0 |
| 39,0/61,0 | 17,35 | 1,003 | 1,49 |
| 79,8/20,2 | 17,35 | 1,003 | 4,79 |

Tabella n°4: valutazione della temperatura di ebollizione
alla pressione di 1,013 bar
Miscela binaria $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ /acetone

| COMPOSIZIONE $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ (% peso) | TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE (°C) |
|--|------------------------------------|
| 0 | 56,50 |
| 28,1 | 57,88 |
| 41,7 | 58,11 |
| 51,0 | 57,98 |
| 61,2 | 56,63 |
| 74,8 | 53,62 |
| 100 | 35,39 |

Tabella n°4a: valutazione del comportamento azeotropico e
quasi azeotropico mediante determinazione della variazione
percentuale della tensione di vapore dopo evaporazione del
50% della massa di liquido iniziale.

| Composizione iniziale (% peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}/$ acetone | Temperatura (°C) | Pressione iniziale (bar) | Nuova composizione dopo evaporazione del 50% peso del liquido (% peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}/$ acetone | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|--|---------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 41,7/58,3 | 58,11 | 1,013 | 41,8/58,2 | 0 |
| 28,0/72,0 | 58,11 | 1,021 | 31,1/68,9 | 0,88 |
| 50,4/49,6 | 58,11 | 1,019 | 49,7/50,3 | 1,37 |

**Tabella n°5: valutazione della temperatura di ebollizione
alla pressione di 1,013 bar
Miscela binaria $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ /HFC 365 mfc**

| COMPOSIZIONE $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ (% peso) | TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE (°C) |
|---|------------------------------------|
| 0 | 40,09 |
| 10,0 | 36,89 |
| 20,0 | 34,92 |
| 30,0 | 33,71 |
| 40,1 | 33,01 |
| 50,1 | 32,66 |
| 60,1 | 32,60 |
| 75,0 | 33,13 |
| 80,0 | 33,54 |
| 100 | 35,39 |

**Tabella n°5a: valutazione del comportamento azeotropico e
quasi azeotropico mediante determinazione della variazione
percentuale della tensione di vapore dopo evaporazione del
50% della massa di liquido iniziale.**

| Composizione iniziale (% peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}/$ HFC 365mfc | Temperatura (°C) | Pressione iniziale (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|---|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 60,1/39,9 | 32,60 | 1,013 | 0 |
| 21,0/78,9 | 32,60 | 0,937 | 5,21 |
| 82,1/17,9 | 32,60 | 0,968 | 7,73 |

Tabella n°6: valutazione della temperatura di ebollizione
alla pressione di 1,013 bar
Miscela binaria $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ /HFC 356 ffa

| COMPOSIZIONE $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ (% peso) | TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE (°C) |
|---|------------------------------------|
| 0 | 24,71 |
| 10,1 | 24,16 |
| 19,9 | 24,05 |
| 29,9 | 24,22 |
| 40,0 | 24,65 |
| 49,9 | 25,29 |
| 60,1 | 26,24 |
| 70,1 | 27,60 |
| 80,1 | 29,65 |
| 100 | 35,39 |

Tabella n°6a: valutazione del comportamento azeotropico e
quasi azeotropico mediante determinazione della variazione
percentuale della tensione di vapore dopo evaporazione del
50% della massa di liquido iniziale.

| Composizione iniziale (% peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}/$ HFC 356 ffa | Temperatura (°C) | Pressione iniziale (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|--|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 19,9/80,1 | 24,05 | 1,013 | 0 |
| 4,2/95,8 | 24,05 | 1,000 | 0,41 |
| 38,2/61,8 | 24,05 | 0,994 | 2,21 |



Tabella n°7: valutazione della temperatura di ebollizione
alla pressione di 1,013 bar
Miscela binaria $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ /metossimetil metil etere

| COMPOSIZIONE $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$, %peso | TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE, °C |
|--|--------------------------------|
| 0 | 41,96 |
| 20,1 | 42,80 |
| 27,5 | 43,05 |
| 38,1 | 43,40 |
| 50,6 | 43,78 |
| 59,1 | 43,74 |
| 60,2 | 43,76 |
| 65,0 | 43,53 |
| 72,1 | 42,95 |
| 78,7 | 41,66 |
| 100 | 35,39 |

Tabella n°7a: valutazione del comportamento azeotropico e
quasi azeotropico mediante determinazione della variazione
percentuale della tensione di vapore dopo evaporazione del
50% della massa di liquido iniziale.

| Composizione iniziale (% peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ / metossimetil metil etere | Temperatura (°C) | Pressione iniziale (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|---|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 59,1/40,9 | 43,74 | 1,013 | 0 |
| 72,1/27,9 | 43,74 | 1,045 | 2,39 |
| 27,5/72,5 | 43,74 | 1,041 | 2,02 |

**Tabella n°8: valutazione della temperatura di ebollizione
alla pressione di 1,013 bar
Miscela binaria $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ /n-esano**

| COMPOSIZIONE $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ (% peso) | TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE (°C) |
|---|------------------------------------|
| 0 | 68,00 |
| 15,4 | 43,86 |
| 34,0 | 35,15 |
| 50,8 | 33,12 |
| 65,6 | 32,42 |
| 74,7 | 32,10 |
| 78,1 | 32,15 |
| 90,1 | 32,22 |
| 100 | 35,39 |

**Tabella n°8a: valutazione del comportamento azeotropico e
quasi azeotropico mediante determinazione della variazione
percentuale della tensione di vapore dopo evaporazione del
50% della massa di liquido iniziale.**

| Composizione iniziale (% peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}/$ n-esano | Temperatura (°C) | Pressione iniziale (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|--|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 74,7/25,3 | 32,10 | 1,013 | 0 |
| 65,6/34,4 | 32,10 | 1,006 | 0,60 |
| 90,1/9,9 | 32,10 | 1,011 | 0,89 |

Tabella n°9: valutazione della temperatura di ebollizione
alla pressione di 1,013 bar
Miscela binaria $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ /n-pentano

| COMPOSIZIONE $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ (% peso) | TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE (°C) |
|--|------------------------------------|
| 0 | 35,79 |
| 17,3 | 31,75 |
| 29,1 | 31,52 |
| 60,8 | 31,2 |
| 68,0 | 31,04 |
| 72,1 | 31,08 |
| 74,3 | 31,15 |
| 79,3 | 31,25 |
| 84,3 | 31,77 |
| 93,4 | 35,83 |
| 100 | 58,21 |

Tabella n°9a: valutazione del comportamento azeotropico e
quasi azeotropico mediante determinazione della variazione
percentuale della tensione di vapore dopo evaporazione del
50% della massa di liquido iniziale.

| Composizione iniziale (% peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}/$ n-pentano | Temperatura (°C) | Pressione iniziale (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|---|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 60,8/39,2 | 31,02 | 1,013 | 0 |
| 17,3/82,7 | 31,02 | 1,002 | 4,59 |
| 74,3/25,7 | 31,02 | 1,008 | 4,36 |

Tabella n°10: valutazione della temperatura di ebollizione
alla pressione di 1,013 bar
Miscela binaria $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ /acetone

| COMPOSIZIONE $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ (% peso) | TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE (°C) |
|--|------------------------------------|
| 0 | 56,50 |
| 15,5 | 56,83 |
| 30,8 | 58,23 |
| 40,7 | 59,45 |
| 58,6 | 62,87 |
| 70,0 | 65,04 |
| 79,4 | 65,96 |
| 85,5 | 65,28 |
| 89,9 | 64,41 |
| 100 | 58,21 |

Tabella n°10a: valutazione del comportamento azeotropico e
quasi azeotropico mediante determinazione della variazione
percentuale della tensione di vapore dopo evaporazione del
50% della massa di liquido iniziale.

| Composizione iniziale (% peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ / acetone | Temperatura (°C) | Pressione iniziale (bar) | Nuova composi- zione dopo eva- porazione del 50% peso del liquido $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ / acetone (% peso) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|--|---------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 79,5/20,5 | 65,96 | 1,013 | 79,3/20,7 | 0 |
| 69,5/30,5 | 65,96 | 1,044 | 73,9/26,1 | 2,78 |
| 84,8/15,2 | 65,96 | 1,035 | 82,5/17,5 | 2,90 |



**Tabella n°11: valutazione della temperatura di ebollizione
alla pressione di 1,013 bar
Miscela binaria $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ /n-esano**

| COMPOSIZIONE $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ (% peso) | TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE (°C) |
|--|------------------------------------|
| 0 | 68,00 |
| 20,6 | 56,24 |
| 39,7 | 48,81 |
| 59,9 | 46,74 |
| 73,8 | 46,66 |
| 78,7 | 46,76 |
| 89,9 | 49,00 |
| 100 | 58,21 |

**Tabella n°11a: valutazione del comportamento azeotropico e
quasi azeotropico mediante determinazione della variazione
percentuale della tensione di vapore dopo evaporazione del
50% della massa di liquido iniziale.**

| Composizione iniziale (% peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}/$ n-esano | Temperatura (°C) | Pressione iniziale (bar) | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|---|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 73,8/26,2 | 46,66 | 1,013 | 0 |
| 39,8/60,2 | 46,66 | 0,938 | 7,57 |
| 89,9/10,1 | 46,66 | 0,935 | 8,02 |

**Tabella n°12: valutazione della temperatura di ebollizione
alla pressione di 1,013 bar
Miscela binaria $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ /alcol etilico**

| COMPOSIZIONE $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ (%peso) | TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE (°C) |
|---|------------------------------------|
| 0 | 78,50 |
| 20,6 | 72,35 |
| 48,9 | 63,70 |
| 62,6 | 60,12 |
| 80,0 | 57,33 |
| 89,7 | 56,07 |
| 94,7 | 55,65 |
| 98,0 | 55,75 |
| 99,0 | 56,02 |
| 100 | 58,21 |

**Tabella No. 12a: valutazione del comportamento azeotropico e
quasi azeotropico mediante determinazione della variazione
percentuale della tensione di vapore dopo evaporazione del
50% della massa di liquido iniziale.**

| Composizione iniziale (% peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}/$ alcol etilico | Temperatura (°C) | Pressione iniziale (bar) | Nuova composizione dopo evaporazione del 50% peso del liquido (% peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}/$ alcol etilico | $\Delta P/P \times 100$ (%) |
|---|---------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|
| 94,7/5,3 | 55,65 | 1,013 | 95,0/5,0 | 0 |
| 79,4/20,6 | 55,65 | 0,954 | 75,6/24,4 | 1,26 |
| 99,0/1,0 | 55,65 | 1,005 | 99,3/0,7 | 2,99 |

Tabella n° 13: valutazione del comportamento azeotropico di miscele ternarie mediante determinazione della variazione percentuale della tensione di vapore dopo evaporazione del 50% della massa di liquido iniziale.

Miscele ternarie

| Composizione iniziale (% peso) $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H} / \text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H} / \text{acetone}$ | Temperatura di ebollizione (°C) | Pressione iniziale (bar) | $\Delta P / P \times 100$ (%) |
|---|--|--------------------------------|----------------------------------|
| 12,0/18,0/70,0 | 57,75 | 1,013 | 3,16 |
| $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H} / \text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ n-pentano 30,0/20,0/50,0 | 25,50 | 1,013 | 0,30 |

Esempio 2Utilizzo di miscele a base di HFPE come agenti espandenti per la preparazione di poliuretani rigidi

Sono state preparate schiume da banco secondo la seguente modalità:

In un contenitore cilindrico di polietilene (diametro 12 cm; altezza 18 cm) vengono caricati 100 g di poliolo, la quantità di acqua richiesta per ogni tipo di formulazione e l'agente espandente utilizzato per la prova.

Il contenuto viene mescolato con agitatore meccanico per un minuto alla velocità di 1900 rpm, quindi viene aggiunto l'isocianato e l'agitazione viene continuata alla medesima velocità ancora per 15 secondi.

La schiuma viene lasciata espandere liberamente fino a completamento della reazione.

Viene prelevata una porzione di schiuma nella parte centrale dell'espanso per l'osservazione visiva dell'omogeneità, delle caratteristiche di cellularità dell'espanso e per la determinazione della densità.

I dati sono riportati nella Tabella 15 in confronto con quelli ottenuti con CFC 11 e HCFC 141b (esempi di confronto α e β).

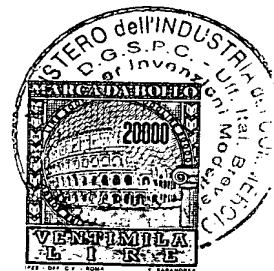


Tabella 14

| | Esempio α (cfr) | Esempio β (cfr) | Esempio γ | Esempio δ | Esempio ϵ |
|---|---------------------------|--------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| Poliolo* polietere (g) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Acqua pbw (g) | 2 | 2 | 2,6 | 2,7 | 2,6 |
| Catalizzatore aminico* pbw (g) | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| CFC 11 pbw (g) | 30* | | | | |
| HCFC 141b pbw (g) | | 28§ | | | |
| HPPE1/ HFC 365mfc (60/40) pbw (g) | | | 29,8* | | |
| HPPE1/ HFC 356ffa (20) (80) pbw (g) | | | | 28,5* | |
| HPPE1/HPPE2/ n-pentano (18) (72) (10) pbw (g) | | | | | 33* |
| ISOCIANATO* pbw (g) | 160 | 160 | 170 | 175 | 170 |
| Densità kg/m ³ | 30, | 29,7 | 30,0 | 29,8 | 30,0 |
| Aspetto schiuma | BUONO | BUONO | BUONO | BUONO | BUONO |

HPPE1 = $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$

HPPE2 = $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$

*: non infiammabile

§: infiammabile

- ♣: poliolo polietere con un numero di ossidrili pari a 500 mgKOH/g e contenente tensioattivo siliconico
- ♦: N,N-dimetil cicloesilamina
- ♠: Metilendifenilisocianato polimerico (MDI)-DESMODUR 44V20 della Bayer

pbw: parti peso per 100 g di poliolo

Le miscele a base di HFPE consentono di ottenere schiume poliuretaniche con buone caratteristiche di omogeneità e di cellularità con densità simili ai prodotti di riferimento.

Densità sufficientemente basse (ca. 30Kg/m³) sono ottenute con quantità di espandente fluorurato e acqua confrontabili con le quantità utilizzate nelle formulazioni di riferimento con CFC 11 e HCFC 141b.

Un ulteriore vantaggio offerto dalle miscele contenenti HFPE è quello di eliminare o limitare l'infiammabilità dovuta agli altri componenti infiammabili presenti nella miscela (n-pentano, HFC 365 mfc, HFC 356 ffa) con considerevoli vantaggi in termini di manipolazione dell'espandente e in termini di reazione al fuoco dei manufatti poliuretanici finali.

RIVENDICAZIONI

1. Uso come agenti espandenti a basso impatto ambientale di composizioni azeotropiche o quasi azeotropiche, a base di difluorometossi-bis(difluorometil etere) e/o di 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere consistenti essenzialmente di:

| | composizione % in peso |
|---|---------------------------|
| I) difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentano | 1-95 99-5 |
| II) difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HFC}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); iso-pentano | 1-99 99-1 |
| III) difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimetil chetone (acetone) | 1-60 99-40 |
| IV) difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365mfc) | 1-99 99-1 |
| V) difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,4,4,4-esafuorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HFC 356 ffa) | 1-40 99-60 |
| VI) difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); metossimetil metiletere | 1-96 99-14 |

composizione
% in peso

| | | |
|-------|--|---------------|
| VII) | difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2$); n-esano | 30-99 70-1 |
| VIII) | 1-difluorometossi 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentano | 1-93 99-7 |
| IX) | 1-difluorometossi 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimetil chetone (acetone) | 30-99 70-1 |
| X) | 1-difluorometossi 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-esano | 15-99 85-1 |
| XI) | 1-difluorometossi 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); alcool etilico | 5-99 95-1 |

2. Uso delle composizioni azeotropiche o quasi azeotropiche secondo la rivendicazione 1 consistenti essenzialmente di:

composizione
% in peso

| | | |
|-----|---|---------------|
| I) | difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentano | 25-95 75-5 |
| II) | difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HFC}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); iso-pentano | 25-98 75-2 |



composizione
% in peso

| | | |
|-------|---|----------------|
| III) | difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimetil chetone (acetone) | 20-60 80-40 |
| IV) | difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365mfc) | 10-98 90-2 |
| V) | difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,4,4,4-esfluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HCF 356 ffa) | 10-40 90-60 |
| VI) | difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); metossimetil metiletere | 25-96 75-14 |
| VII) | difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2$); n-esano | 35-98 65-2 |
| VIII) | 1-difluorometossi 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentano | 25-93 75-7 |
| IX) | 1-difluorometossi 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimetil chetone (acetone) | 50-98 50-2 |
| X) | 1-difluorometossi 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-esano | 25-98 75-2 |

composizione
% in peso

| | | |
|-----|--|-------|
| XI) | 1-difluorometossi | |
| | 1,1,2,2-tetrafluoroetil | 10-98 |
| | difluorometil etere | |
| | ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| | alcool etilico | 90-2 |

3. Uso delle composizioni azeotropiche secondo le rivendicazioni 1 e 2, in corrispondenza delle quali si osserva un minimo o un massimo assoluto nella temperatura di ebollizione alla pressione di 1,013 bar rispetto ai prodotti puri, così definite:

| | | |
|----|---|--------------|
| A) | difluorometossi-bis(difluorometil etere) | 62 % in peso |
| | ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| | n-pentano | 38 % in peso |
| B) | difluorometossi-bis(difluorometil etere) | 63 % in peso |
| | ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| | iso-pentano | 36 % in peso |
| C) | difluorometossi-bis(difluorometil etere) | 42 % in peso |
| | ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| | dimetil chetone (acetone) | 58 % in peso |
| D) | difluorometossi-bis(difluorometil etere) | 60 % in peso |
| | ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| | 1,1,1,3,3-pentafluorobutano | 40 % in peso |
| | ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365mfc) | |
| E) | difluorometossi-bis(difluorometil etere) | 20 % in peso |
| | ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| | 1,1,1,4,4,4-esafuorobutano | 80 % in peso |
| | ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HCF 356 ffa) | |
| F) | difluorometossi-bis(difluorometil etere) | 59 % in peso |
| | ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| | metossimetil metil etere | 41 % in peso |
| G) | difluorometossi-bis(difluorometil etere) | 75 % in peso |
| | ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| | n-esano | 25 % in peso |

| | | |
|----|---|------------------------------|
| H) | 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoro- etil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentano | 61 % in peso 39 % in peso |
| I) | 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoro- etil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimetil chetone (acetone) | 79 % in peso 21 % in peso |
| L) | 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoro- etil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-esano | 74 % in peso 26 % in peso |
| M) | 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoro- etil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); alcool etilico | 95 % in peso 5 % in peso |

4. Uso come agenti espandenti delle composizioni quasi azeotropiche secondo le rivendicazioni 1 e 2 consistenti essenzialmente di:

| | composizione % in peso |
|---|---------------------------|
| II) difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HFC}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); iso-pentano | 1-99 99-1 |
| III) difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); dimetil chetone (acetone) | 1-60 99-40 |
| IV) difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365mfc) | 1-99 99-1 |
| V) difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); 1,1,1,4,4,4-esfluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HFC 356 ffa) | 1-40 99-60 |

composizione
% in peso

| | | |
|-----|---|-------|
| VI) | difluorometossi | |
| | bis(difluorometil etere) | 1-96 |
| | ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| | metossimetil metiletere | 99-14 |

in cui la porzione difluorometossi-bis(difluorometil etere) contiene fino al 40% in peso di 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetildifluorometil etere.

5. Uso come agenti espendenti delle composizioni quasi azeotropiche secondo le rivendicazioni 1 e 2 consistenti essenzialmente di:

composizione
% in peso

| | | |
|-----|--|-------|
| IX) | 1-difluorometossi | |
| | 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere | 30-99 |
| | ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| | dimetil chetone (acetone) | 70-1 |
| X) | 1-difluorometossi | |
| | 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere | 15-99 |
| | ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| | n-esano | 85-1 |

in cui l'1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere contiene fino al 40% in peso di difluorometossi-bis(difluorometil etere).

6. Uso come agenti espendenti delle composizioni quasi azeotropiche secondo le rivendicazioni 1 e 2 consistenti essenzialmente di:



| | composizione % in peso |
|--|---------------------------|
| I) difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentano | 1-95 99-5 |
| VII) difluorometossi bis(difluorometil etere) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2$); n-esano | 30-99 70-1 |

in cui il difluorometossi-bis(difluorometil etere) contiene fino al 50% di 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere.

7. Uso come agenti espendenti delle composizioni quasi azeotropiche secondo le rivendicazioni 1 e 2 consistenti essenzialmente di:

| | composizione % in peso |
|--|---------------------------|
| VIII) 1-difluorometossi 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-pentano | 1-93 99-7 |
| X) 1-difluorometossi 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-esano | 15-99 85-1 |

in cui il 1-difluorometossi-1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil etere contiene fino al 50% in peso di difluorometossi-bis(difluorometil etere).

8. Uso come agenti espandenti delle composizioni quasi azeotropiche ternarie secondo le rivendicazioni 1 e 2 consistenti essenzialmente di:

composizione
% in peso

- | | | |
|-------|---|-------|
| XII) | difluorometossi-bis(difluorometil etere) | 1-64 |
| | ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| | 1,1,1,3,3-pentafluorobutano | 98-1 |
| | ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365mfc) | |
| | idrocarburo | 1-35 |
| XIII) | difluorometossi-bis(difluorometil etere) | 1-22 |
| | ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); | |
| | 1,1,1,4,4,4-esfluorobutano | 98-43 |
| | ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HCF 356 ffa) | |
| | idrocarburo | 1-35 |
9. Uso delle composizioni secondo la rivendicazione 8 in cui l'idrocarburo è scelto tra n-pentano e iso-pentano.
10. Uso delle composizioni secondo le rivendicazioni 8 e 9 in cui l'idrocarburo è presente tra 1 ed il 20 % in peso.
11. Uso delle composizioni azeotropiche o quasi azeotropiche secondo le rivendicazioni 1-10 in cui la porzione eterea HFPE1 e/o HFPE2 può contenere almeno fino al 10% in peso di idrofluoropolietieri aventi stessa struttura ma con punto di ebollizione compreso tra 5 e 80°C.
12. Uso come agenti espandenti, per la preparazione di poliuretani, delle composizioni secondo le rivendicazioni 1-7 e 11, indicate nei punti I, II, IV, V, VI, VII, VII-I, X, A, B, D, E, F, G, H ed L.
13. Uso delle composizioni secondo la rivendicazione 12 in quantità comprese tra 1-15 % in peso sul totale del preparato, compreso lo stesso agente espandente; preferibilmente tra 1,5-10 % in peso, più preferibilmente tra

1,5-8 % in peso sulla formulazione totale per la preparazione dell'espanso.

14. Uso delle composizioni secondo la rivendicazione 12 in combinazione con H_2O e/o CO_2 (gassosi).
15. Uso delle composizioni secondo la rivendicazione 14 in cui la quantità di acqua è compresa tra 0,5-7, preferibilmente tra 1-6, e più preferibilmente tra 1-4 parti in peso su cento parti di poliolo.
16. Uso delle composizioni secondo la rivendicazione 14 in cui la quantità di CO_2 (gas) è compresa tra 0,6-10 parti, preferibilmente tra 1-8 parti peso su cento parti di poliolo.
17. Uso delle composizioni secondo le rivendicazioni da 1 a 16 in cui sono aggiunti stabilizzanti per reazioni di decomposizione radicalica la cui concentrazione è compresa tra 0,1 e il 5% in peso rispetto all'agente espandente.
18. Uso come agenti espandenti per polimeri termoplastici-delle composizioni secondo le rivendicazioni 1-11, indicate nei punti I, II, III, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, A, B, C, G, H, I, L ed M.
19. Uso delle composizioni secondo la rivendicazione 18 in combinazione con agenti espandenti di tipo fisico scelti tra CO_2 , HFC 134a, HFC 227ea, HFC152a (1,1 difluoroetano), HFC 236ea (1,1,1,2,3,3 esafluoropropano) o

loro miscela.

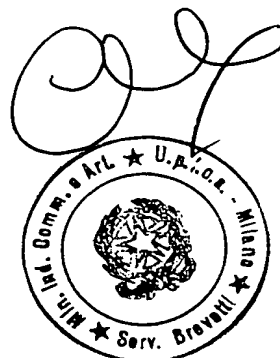
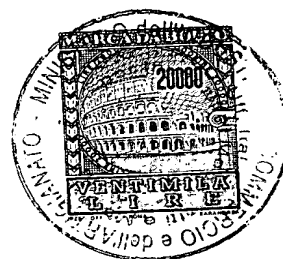
20. Uso delle composizioni secondo la rivendicazione 18 e 19 in quantità compresa tra il 5 e il 30% in peso sul polimero termoplastico.
21. Uso delle composizioni secondo le rivendicazioni da 1 a 11 e da 18 a 20 in cui sono aggiunti stabilizzanti per reazioni di decomposizione radicalica la cui concentrazione è compresa tra 0,1 e il 5% in peso rispetto all'agente espandente.
22. Composizioni poliuretaniche comprendenti le composizioni espandenti secondo le rivendicazioni 12-17.
23. Composizioni di polimeri termoplastici secondo le rivendicazioni 18-21.

Milano, 19 AGO. 1998

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)



NIKAIDO, MARMELSTEIN, MURRAY & ORAM
Metropolitan Square, 655 15th Street, N.W.
Suite 330 - G Street Lobby, Washington, D.C. 20005-5701

Docket No.: P-8910-9024 Filed: August 16, 1999
Application No.: P8017-7006
Inventor: Ezio MUSSO et al.
For: FOAMING COMPOSITIONS

BEST AVAILABLE COPY